

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 552 681 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93100566.4

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: C08L 23/12, C08L 23/10

(22) Anmeldetag: 15.01.93

(30) Priorität: 18.01.92 DE 4201191

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
28.07.93 Patentblatt 93/30

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
Postfach 80 03 20  
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(72) Erfinder: Winter, Andreas, Dr.  
Taunusblick 10  
W-6246 Glashütten/Ts.(DE)  
Erfinder: Bachmann, Bernd, Dr.  
Kreuzheck 4  
W-6239 Eppstein/Ts.(DE)  
Erfinder: Dolle, Volker, Dr.  
Wolfsgartenstrasse 27  
W-6140 Bensheim(DE)

(54) Schlagzähe Polyolefin-Formmasse.

(57) Eine Polyolefinformmasse, im wesentlichen bestehend aus 20 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, eines isotaktischen Polyolefins, das keine ataktischen Polymerketten enthält, und 1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, eines Kautschuks mit einer Glasstemperatur unter -20 ° C, zeichnet sich durch hohe Schlagzähigkeit und Härte auch bei tiefen Temperaturen aus.

EP 0 552 681 A1

Die Erfindung bezieht sich auf eine auch bei tiefen Temperaturen hochschlagzähe Polyolefinformmasse hoher Härte aus einem isotaktischen Olefinhomopolymer und/oder Olefincopolymer und inem Kautschuk.

Schlagzähe Polyolefinformmassen sind im Prinzip bekannt. Sie werden hergestellt durch Schmelzmischen von beispielsweise Polypropylen und einem Kautschuk, wie z. B. Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPM) oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) (Angew. Makromol. Chem. 185/186 (1991) 97; Polymer, 28 (1987) 47).

Entsprechend dem Stand der Technik besteht das verwendete Polypropylen zu mindestens 2 - 10 Gew.-% aus ataktischem Polypropylen (APP) und zu 90 - 98 % aus Polypropylenketten stark unterschiedlicher Kettenlänge ( $M_w/M_n = 5 - 10$ ).

Alternativ wird als Polypropylenkomponente auch ein Propylencopolymer verwendet, das neben APP, Polypropylenketten und Polymerketten des Comonomers mit oben beschriebenem Aufbau noch Propylen-Copolymer-Ketten enthält, die unterschiedliche Copolymergehalte und ebenfalls unterschiedliche Kettenlängen aufweisen.

Darüberhinaus sind auch sogenannte Reaktorblends bekannt. Diese setzen sich aus APP, Polypropylen und Polymeren des Comonomers unterschiedlicher Kettenlänge sowie aus Propylen-Comonomer-Ketten unterschiedlicher Kettenlänge und Comonomergehalten zusammen. Ihre Herstellung erfolgt in einem oder mehreren Polymerisationsschritten direkt im Polymerisationsreaktor.

Allen diesen Formmassen ist gemeinsam, daß sie bei der gewünschten hohen Schlagzähigkeit nur eine unbefriedigende Steifheit/Härte aufweisen.

Es bestand somit die Aufgabe, eine Formmasse zu finden, die die aus dem Stand der Technik bekannten nachteiligen Eigenschaften nicht aufweist.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß bei Verwendung von Polymeren und Copolymeren, die frei von ataktischen Polymerketten (ataktischem Polyolefin; APO genannt) sind und eine einheitliche Molekulargewichtsverteilung aufweisen ( $M_w/M_n$  bevorzugt kleiner 5), die obengenannten Nachteile vermieden werden können.

Die Erfindung betrifft somit eine Polyolefinformmasse, im wesentlichen bestehend aus 20 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, eines isotaktischen Polyolefins, das keine ataktischen Polymerketten enthält, und 1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, eines Kautschuks mit einer Glasatemperatur unter  $-20^\circ \text{C}$ .

Das zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyolefinformmasse zu verwendende APO-freie, isotaktische Polyolefin ist ein Polymer mit enger Molmassenverteilung  $M_w/M_n < 5$ , bevorzugt  $< 3,5$ , und einheitlichem Kettenaufbau. Unter einheitlichem Kettenaufbau wird eine statistische Verteilung von Baufehlern und/oder Comonomeren in der Polymerkette verstanden.

Unter APO-freien isotaktischen Polyolefinen sind solche Polyolefine zu verstehen, die im wesentlichen keine ataktischen Polymerketten enthalten. Es handelt sich hierbei um Produkte (Homo- und Copolymere), die unter Verwendung hochstereospezifischer Metallocen/Aluminoxan-Katalysatorsysteme hergestellt werden. Entsprechende Verfahren sind bekannt und z. B. in EP-A 302 424, EP-A 336 127, EP-A 336 128 und DE-P 40 35 886.0 beschrieben. Die nach den genannten Verfahren hergestellten isotaktischen Polyolefine enthalten keine oder lediglich sehr geringe Anteile an ataktischen Polymerketten. In der Regel beträgt dieser Anteil weniger als 1 Gew.-%.

Grundsätzlich ist es auch möglich, Polyolefine, die mit konventionellen Ziegler-Katalysatoren ( $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{Elektronendonator}/\text{AlEt}_3$ ) hergestellt wurden und merkliche APO-Anteile enthalten, durch Extraktion der APO-Anteile mit einem Kohlenwasserstoff in APO-freie und damit erfindungsgemäße Polyolefine zu überführen. Aufgrund des damit verbundenen aufwendigen Verfahrens, d. h. aus Kostengründen, ist ein solches Vorgehen jedoch wenig sinnvoll.

Das erfindungsgemäß zu verwendende isotaktische Polyolefin ist entweder ein Olefinhomopolymer mit einer Molmassenverteilung  $M_w/M_n < 5$ , bevorzugt  $< 3,5$ , und einem Isotaxieindex (II) von mindestens 85 %, ein Olefincopolymer mit  $M_w/M_n < 5$ , bevorzugt  $< 3,5$ , und einem Isotaxieindex von mindestens 85 %, oder das Polyolefin setzt sich aus einem Olefinhomopolymer und einem Olefincopolymer zusammen, wobei der Isotaxieindex mindestens 85 % beträgt und  $M_w/M_n$  der Komponenten  $< 5$ , bevorzugt  $< 3,5$ , ist.

Ist das Olefinpolymer ein Olefinhomopolymer, so besteht es aus Einheiten eines Olefins mit mindestens 3 C-Atomen der Formel  $\text{R}^a\text{-CH=CH-R}^b$ , worin  $\text{R}^a$  und  $\text{R}^b$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 6 C-Atomen bedeuten, oder  $\text{R}^a$  und  $\text{R}^b$  mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring mit 4 bis 22 C-Atomen bilden. Bevorzugte Olefine sind Propylen, Buten-1, 4-Methyl-1-penten, Hexen-1, Penten und Norbornen. Besonders bevorzugt ist Propylen, d. h. die erfindungsgemäße Formmasse enthält insbesondere Polypropylen.

Ist das Olefinpolymer ein Olefincopolymer, so besteht es zu 99,5 bis 50, vorzugsweise 99 bis 70 Gew.-%, aus oben für das Homopolymer definierten Olefineinheiten mit einem Isotaxieindex von mindestens 85

% und zu 0,5 bis 50, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, aus Einheiten von Ethylen und/oder einem weiteren Olefin obiger Definition als Comonomer. Das Comonomer ist statistisch mit hoher Regelmäßigkeit eingebaut. Bevorzugte Comonomere sind Ethylen, Buten-1, 4-Methyl-1-penten, Hexen-1, Norbornen oder Penten. Besonders bevorzugte Olefincopolymere bestehen aus Propyleneinheiten und aus Ethylen-Comonomereinheiten.

Besteht das Polyolefin aus einem Gemisch aus Olefinhomopolymer und Olefincopolymer, so hat das Olefinhomopolymer die oben beschriebene Zusammensetzung. Das Olefincopolymer besteht zu 20 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 90 Gew.-%, aus einem Olefin, wie es oben für das Olefinhomopolymer definiert ist, und 80 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 10 Gew.-%, aus Einheiten von Ethylen und/oder mindestens einem Olefin, wie es obenstehend für ein Olefincopolymer definiert ist. Das Comonomer wird bevorzugt statistisch eingebaut. Der Anteil des Olefinhomopolymeren an der gesamten Polyolefinmasse beträgt in diesem Fall 20 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 95 Gew.-%, der Anteil an Olefincopolymer beträgt 80 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 5 Gew.-%.

Besonders bevorzugt setzt sich das erfindungsgemäße Polyolefin, wenn es aus zwei verschiedenen Polymerkomponenten besteht, aus 40 bis 95 Gew.-% Polypropylen (bezogen auf die Gesamtmenge Polyolefin) mit einem Isotaxieindex von mindestens 85 % und 60 bis 5 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge Polyolefin) Olefincopolymer, bestehend aus 40 bis 90 Gew.-% Propyleneinheiten und 60 bis 10 Gew.-% Ethyleneinheiten (jeweils bezogen auf die Gesamtmenge Olefincopolymer), zusammen.

Das isotaktische Olefinpolymer ist in der erfindungsgemäßen Formmasse in einer Menge von 20 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 95 Gew.-% enthalten.

1 bis 80, vorzugsweise 5 bis 60 Gew.-% der erfindungsgemäßen Formmasse sind ein Kautschuk mit einer Glasstemperatur unter  $-20^{\circ}\text{C}$ . Geeignete Kautschuke sind beispielsweise Styrol-Butadien-Kautschuke, Silikonkautschuke, Ethylen-Propylen-Kautschuke (EPM) oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuke (EPDM). EPM- und EPDM-Kautschuke können zusätzlich noch bis zu 40 % Polyethylen enthalten. Als Dien-Komponente kann 1,4-Hexadien, Norbornadien oder Cyclopentadien in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtkautschukmenge, enthalten sein.

Der Gehalt an Ethylen und Propylen ist nicht begrenzt, solange eine Glasstemperatur der amorphen Komponente von weniger als  $-20^{\circ}\text{C}$  erreicht wird.

Eine typische Zusammensetzung für handelsübliche EPM-Kautschuke ist beispielsweise 10-60 % Propyleneinheiten und 90 - 40 Gew.-% Ethyleneinheiten. Von den Ethyleneinheiten entfallen dabei 0 - 40 Gew.-% auf einen reinen Polyethylenanteil, der Rest bildet zusammen mit dem Propylen den Copolymeranteil.

Entsprechend zusammengesetzt sind EPDM-Kautschuke, im Copolymeranteil sind neben Propylen und Ethylen jedoch zusätzlich noch 1 - 10 Gew.-% eines Diens vom oben erwähnten Typ eingebaut. Die Schmelzviskosität typischer EPM- und EPDM-Kautschuke liegt zwischen 0,5 und 300 g/10 min (MFI 230/5).

Die Mooney-Viskosität (gemessen bei  $121^{\circ}\text{C}$ , ML) liegt typisch zwischen 20 und 80. Die Streckspannung bei 60 % Dehnung beträgt typisch 10-300 psi (pound/sq inch, 1 psi = 6894,8 kg/m.sec<sup>2</sup> = 1 Pa).

Typisch verwendbare Kautschuke sind beispielsweise unter den zur Zeit bestehenden Handelsnamen Vistalon, Exxelor (Exxon Chemicals), Dutral (Dutral S.A.), Nordei (DuPont) oder Buna (Veba) auf dem Markt.

Außer dem isotaktischen Olefinpolymer und dem Kautschuk kann die erfindungsgemäße Formmasse noch die üblichen Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise Stabilisatoren, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Metalldesaktivatoren, Radikalfänger, Füllstoffe und Verstärkungsmittel, Compatibilizer, Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatika, Treibmittel.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmasse kann nach den in der Kunststoffverarbeitung für das Mischen von Polymeren und Zusatzstoffen üblichen Methoden erfolgen.

Eine Möglichkeit ist das Sintern in einem schnelllaufenden Mischer, wenn alle Bestandteile der Formmasse pulverförmig sind.

Ein weitere Möglichkeit ist der Einsatz eines Extruders mit Misch- und Knetorganen auf der Schnecke.

Schließlich sind auch Knetter, wie sie in der Gummi- und Kautschukindustrie eingesetzt werden, geeignete Mischmaschinen.

Die Mischtemperatur ist abhängig von der jeweiligen Zusammensetzung der Formmasse und läßt sich durch einfache Routineversuche ermitteln.

Die erfindungsgemäße Formmasse zeichnet sich durch hohe Härte in Kombination mit hoher Schlagzähigkeit, insbesondere auch bei Temperaturen unter  $0^{\circ}\text{C}$ , aus. Generell ist diese Formmasse in Form von extrudierten, gespritzten, geschäumten oder geblasenen Formkörpern überall dort verwendbar, wo hohe Steifigkeit, Härte, Maßhaltigkeit und Kratzfestigkeit in Kombination mit hoher Schlagzähigkeit, Reiß- und Biegefestigkeit erwünscht ist.

Im Automobilbau ist sie beispielsweise für Seitenschutzleisten, Spoiler, Dichtungen, Kotflügelauskleidungen, Stoßfängerwerkstoffe, LKW- und Traktorenkotflügel, kratzfestе KFZ-Innenausstattung oder Radkappen einsetzbar.

Ferner eignet sich die erfindungsgemäße Formmasse beispielsweise auch zur Herstellung von reißfesten Folien, Membranfiltern, Fasern und Filamenten.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

II = Isotaxie-Index (durch  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektroskopie).

$n_{\text{iso}}$  = Mittlere isotaktische Kettenlänge (durch  $^{13}\text{C}$ -NMR).

$n_{\text{PE}}$  = Mittlere Blocklänge Polyethylen.

VZ = Viskositätszahl gemessen bei  $135^\circ\text{C}$  als 0,1 %ige Lösung in Decahydronaphthalin im Kapillarviskosimeter.

MFI 230/5 = Schmelzindex bei  $230^\circ\text{C}$ , 5 kg Belastung, nach DIN 53 735

$M_w/M_n$  = Polydispersität (Maß für die Kettenlängenverteilung)

Bestimmung der Schmelzpunkte mit DSC ( $20^\circ\text{C}/\text{min}$ )

KDH = Kugeldruckhärte (in Anlehnung an DIN 53 456, 4 mm dicke Preßplatten)

$a_{\text{KV}}$  = Kerbschlagzähigkeit nach DIN 53 453, gemessen an Preßplatten entnommenen Normkleinstäben ( $50 \times 6 \times 4 \text{ mm}$ ) mit V-Kerbe (Flankenwinkel  $45^\circ$ , Kerbtiefe 1,3 mm, Kerbradius 1 mm).

Für die Herstellung der Formmassen wurde ein Doppelschneckenextruder ZSK 28 (Fa. Werner & Pfleiderer) verwendet.

#### Beispiel 1

Durch Extrusion wurde eine Formmasse hergestellt, bestehend aus 90 Gew.-% isotaktischem Polypropylen, bezogen auf die gesamte Formmasse, und 10 Gew.-% eines Kautschuks folgender Zusammensetzung:

35,8 Gew.-% Propyleneinheiten und 64,2 Gew.-% Ethyleneinheiten; 40,4 Gew.-% der Kautschukmasse war Polyethylen und 59,6 Gew.-% ein Ethylen-Propylen-Copolymer (EPM) bestehend aus 60,0 Gew.-% Propyleneinheiten und 40,0 Gew.-% Ethyleneinheiten. Der MFI 230/5 des Kautschuks betrug 2 g/10 min, die Viskositätszahl (VZ)  $236 \text{ cm}^3/\text{g}$ , der DSC-Schmelzpunkt  $131^\circ\text{C}$  und die DSC-Glastemperatur  $-56^\circ\text{C}$ . Das verwendete isotaktische Polypropylen hatte einen Isotaktischen Index (II) von 96,0 %, ein  $n_{\text{iso}}$  von 49, einen MFI 230/5 von 32 g/10 min, einen Schmelzpunkt von  $148^\circ\text{C}$ ; weitere Daten waren:  $M_w = 190\,000 \text{ g/mol}$ ;  $M_w/M_n = 2,2$ , VZ =  $174 \text{ cm}^3/\text{g}$ , keine Ether- oder Heptan-extrahierbaren APO-Anteile.

9 kg des isotaktischen Polypropylenpulvers wurden mit 1 kg des Kautschuks gemischt und die Mischung mit 10 g Pentaerithrityl-tetrakis[3(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat] gegen chemischen Abbau unter Extrusionsbedingungen stabilisiert. In den fünf Heizzonen des Extruders wurden  $120^\circ\text{C}$  (Einzug),  $150^\circ\text{C}$ ,  $190^\circ\text{C}$ ,  $185^\circ\text{C}$  und  $180^\circ\text{C}$  (Düsenplatte) eingestellt. Die Extruderschnecke wurde mit 300 Upm. betrieben; die Massetemperatur der Mischung im Extruder betrug  $210^\circ\text{C}$ .

An der so hergestellten Formmasse wurden folgende Daten gemessen:

MFI (230/5) = 31 g/10 min; VZ =  $168 \text{ cm}^3/\text{g}$ ;

KDH =  $70 \text{ Nmm}^{-2}$ ;  $a_{\text{KV}} = 10,1 \text{ MJmm}^{-2}$  ( $23^\circ\text{C}$ );

$5,4 \text{ MJmm}^{-2}$  ( $0^\circ\text{C}$ ) und  $4,3 \text{ MJmm}^{-2}$  ( $-20^\circ\text{C}$ ).

Schmelzpunkt (DSC) =  $128$  und  $148^\circ\text{C}$ , Glastemperatur  $T_g = -56^\circ\text{C}$ .

#### Vergleichsbeispiel A

Unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 wurde statt des erfindungsgemäßen APO-freien (hier APP-freien; APP = ataktisches Polypropylen), engverteilten isotaktischen Polypropylen ein Polypropylen mit folgenden Daten eingesetzt:

MFI (230/5) = 27 g/10 min; VZ =  $220 \text{ cm}^3/\text{g}$ ;  $M_w = 312\,000 \text{ g/mol}$ ,  $M_w/M_n = 8,5$ ;

APP-Gehalt durch Heptan-Extraktion : 2,3 Gew.-%.

Die so erhaltene Formmasse wies folgende Daten auf:

MFI (230/5) = 24 g/10 min; VZ =  $245 \text{ cm}^3/\text{g}$ ;

KDH .....  $\text{Nmm}^{-2}$ ;  $a_{\text{KV}} = \dots \text{ MJmm}^{-2}$ .

Schmelzpunkt (DSC) =  $128/164^\circ\text{C}$ , Glastemperatur  $T_g = -56^\circ\text{C}$ .

Beispiele 2 - 4; Vergleichsbeispiele B - D

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1 (Bsp. 2 - 4) bzw. wie in Vergleichsbeispiel A (Vergleichsbeispiele B - D), statt 10 % Kautschuk wurden jedoch 15 % (Bsp. 2; Vergl.bsp. B), 25 % (Bsp. 3, Vergl.bsp. C) und  
5 40 % (Bsp. 4, Vergl.bsp. D) Kautschuk eingesetzt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1

Bsp.	MFI (230/5) [g/10 min]	VZ [cm <sup>3</sup> /g]	KDH [Nmm <sup>2</sup> ]	23° C	a <sub>KV</sub> [mJmm <sup>-2</sup> ] 0° C	-20° C	Schmp. (DSC, °C)	Tg. (DSC, °C)
2	27	175	65	13,8	8,1	6,0	128/146	-57
VB	22	236					129/164	-55
3	23	178	54	31,9	19,7	13,5	129/148	-58
VC	19	239					129/162	-57
4	19	179	44	39,1	31,0	16,4	130/147	-57
VD	16	239					129/160	-54

(V = Vergleichsbeispiel)

55 Beispiele 5 - 8

Die Beispiele 1 - 4 wurden wiederholt, als erfindungsgemäßes Polypropylen wurde jedoch ein Produkt mit folgenden Daten verwendet:

$II = 96,1 \%$ ;  $n_{iso} = 53$ ;  $MFI (230/5) = 4 \text{ g/10 min}$ ; Schmelzpunkt =  $151^\circ \text{ C}$ ,  $M_w = 369500$ ,  $M_w/M_n = 2,0$ ;  $VZ = 293 \text{ cm}^3/\text{g}$ ; keine Ether- oder Heptan-extrahierbaren APP-Anteile.

Dieses Polypropylen wurde mit 10 Gew.-% (Bsp. 5), 15 Gew.-% (Bsp. 6), 25 Gew.-% (Bsp. 7) und 40 Gew.-% (Bsp. 8) des Kautschuks durch Extrusion zu Formmassen mit den in Tabelle 2 zusammengestellten Daten verarbeitet.

Vergleichsbeispiele E - H

Es wurde verfahren wie in den Beispielen 5 bis 8, verwendet wurde jedoch ein nicht erfindungsgemäßes

Polypropylen mit folgenden Daten:

$MFI (230/5) = 9 \text{ g/10 min}$ ;  $VZ = 302 \text{ cm}^3/\text{g}$ ;

$M_w = 288\,000 \text{ g/mol}$ ;  $M_w/M_n = 5,7$ ; APP durch Heptan-Extraktion: 2,7 Gew.-%.

Die so erhaltenen Formmassen VE (10 %), VF (15 %), VG (25 %) und VH mit 40 % Kautschukgehalt wiesen die in Tabelle 2 zusammengestellten Daten auf.

Tabelle 2

Bsp.	MF1 (230/5) [g/10 min]	VZ [cm <sup>3</sup> /g]	KDH [Nmm <sup>2</sup> ]	23° C	a <sub>KV</sub> [mJmm <sup>-2</sup> ] 0° C	-20°C	Schmp. (DSC, °C)	Tg (DSC, °C)
5	4	263	67	18,2	7,5	3,5	130/152	-55
VE	8	260	62	13,5	7,0	3,2	129/164	-56
6	5	258	60	26,2	10,7	5,0	129/151	-57
VF	9	257	56	24,2	8,5	3,7	128/162	-55
7	4	254	53	38,5	24,9	15,2	129/151	-56
VG	9	261	48	38,6	23,5	12,7	129/162	-56
8	4	252	43	41,9	40,9	30,5	130/152	-57
VH	7	255	35	41,4	38,3	30,3	128/160	-56

Beispiel 9

Beispiel 3 wurde wiederholt, als erfindungsgemäßes Polypropylen wurde jedoch ein Produkt mit folgenden Daten verwendet:



II = 96,4 %,  $\eta_{\text{iso}} = 60$ ; MFI (230/5) = 100 g/10 min;  
 Schmelzpunkt = 148 ° C,  $M_w = 154500$  g/mol,  $M_w/M_n = 2,2$ ;  
 VZ = 146 cm<sup>3</sup>/g; keine Ether- oder Heptan-extrahierbaren APP-Anteile.

An der durch Extrusion mit dem Kautschuk hergestellten Formmasse wurden folgende Daten gemessen:

MFI (230/5) = 79 dg/min; VZ = 170 cm<sup>3</sup>/g;  
 KDH = 72 Nmm<sup>-2</sup>;  $a_{kv} = 28,6$  (23 ° C), 17,5 (0 ° C) und 8,7 mJmm<sup>-2</sup> (-20 ° C).

#### Beispiel 10

Beispiel 3 wurde wiederholt, als erfindungsgemäßes Polyolefin wurde jedoch ein Ethylen-Propylen-Copolymer folgender Zusammensetzung und Eigenschaften verwendet:  
 Ethylengehalt 4,3 %, Ethyleneinbau mit einer mittleren Ethylenblocklänge von  $n_{PE} \leq 1,2$ , das bedeutet, daß der überwiegende Ethylenanteil isoliert eingebaut ist.

Der II der Propylensequenzen betrug 96,8 %.

MFI (230/5) = 7,0 g/10 min; VZ 289 cm<sup>3</sup>/g;

$M_w = 402\,000$  g/mol,  $M_w/M_n = 2,0$ .

Keine Ether- oder Heptan-extrahierbaren APP-Anteile.

An der durch Extrusion mit dem Kautschuk hergestellten Formmasse wurden folgende Daten gemessen:

MFI (230/5) = 3,5 g/10 min; VZ = 272 cm<sup>3</sup>/g;  
 KDH = 50 Nmm<sup>-2</sup>;  $a_{kv} = 45,7$  (23 ° C), 27,9 (0 ° C) und 18,4 mJmm<sup>-2</sup> (-20 ° C).

#### Beispiel 11

Beispiel 3 wurde wiederholt, als erfindungsgemäßes Polyolefin wurde jedoch ein zweistufig hergestelltes Ethylen-Propylen-Blockcopolymer verwendet, das folgende Zusammensetzung und Eigenschaften aufwies:  
 12,5 % Ethylengehalt; die Fraktionierung des Copolymers ergab eine Zusammensetzung von 76 % Polypropylen mit einem II von 96,8 % und 24 % eines Ethylen-Propylen-Copolymers mit 52 % Ethylengehalt, wobei das Ethylen sowohl isoliert, als auch blockartig eingebaut war.

MFI (230/5) = 4,9 g/10 min; VZ = 326 cm<sup>3</sup>/g;

$M_w = 407000$  g/mol,  $M_w/M_n = 3,1$ .

Keine Ether- oder Heptan-extrahierbaren APP-Anteile.

An der durch Extrusion mit dem Kautschuk hergestellten Formmasse wurden folgende Daten gemessen:

MFI (230/5) = 3,4 g/10 min; VZ = 298 cm<sup>3</sup>/g;  
 KDH = 39 Nmm<sup>-2</sup>;  $a_{kv}$ : keine Brüche des Probekörpers bis -40 ° C.

#### Patentansprüche

1. Polyolefinformmasse, im wesentlichen bestehend aus 20 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, eines isotaktischen Polyolefins, das keine ataktischen Polymerketten enthält, und 1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, eines Kautschuks mit einer Glas temperatur unter -20 ° C.
2. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das isotaktische Polyolefin ein Olefinhomopolymer mit einem Isotaxieindex von mindestens 85 % ist.
3. Formmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das isotaktische Polyolefin ein Olefinhomopolymer ist und aus Einheiten eines Olefins mit mindestens 3 C-Atomen der Formel  $R^a-CH=CH-R^b$  besteht, worin  $R^a$  und  $R^b$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder C<sub>1</sub>C<sub>10</sub>-Alkyl bedeuten oder  $R^a$  und  $R^b$  mit den sie verbindenden Atomen einen Ring mit 4 bis 22 C-Atomen bilden.
4. Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das isotaktische Polyolefin Polypropylen ist.
5. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das isotaktische Polyolefin ein Olefincopolymer ist, welches zu 99,5 bis 50 Gew.-% aus Einheiten eines Olefins mit mindestens 3 C-Atomen der

Formel  $R^a-CH=CH-R^b$ , worin  $R^a$  und  $R^b$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder  $C_1-C_{10}$ -Alkyl bedeuten oder  $R^a$  und  $R^b$  mit den sie verbindenden Atomen einen Ring mit 4 bis 22 C-Atomen bilden, mit einem Isotaxieindex von mindestens 85 % und zu 0,5 bis 50 Gew.-% aus Einheiten von Ethylen und/oder einem Olefin der Formel  $R^a-CH=CH-R^b$  besteht.

6. Formmasse nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Olefincopolymer ein Ethylen/Propylen-Copolymer ist.
7. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das isotaktische Polyolefin ein Gemisch ist aus
  - a) 20 bis 99 Gew.-% eines Olefinhomopolymers, welches aus Einheiten eines Olefins mit mindestens 3 C-Atomen der Formel  $R^a-CH=CH-R^b$  besteht, worin  $R^a$  und  $R^b$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder  $C_1-C_{10}$ -Alkyl bedeuten oder  $R^a$  und  $R^b$  mit den sie verbindenden Atomen einen Ring mit 4 bis 22 C-Atomen bilden, mit einem Isotaxieindex von mindestens 85 % und
  - b) 80 bis 1 Gew.-% eines Olefincopolymers, welches zu 20 bis 90 Gew.-% aus Einheiten eines Olefins mit mindestens 3 C-Atomen der Formel  $R^a-CH=CH-R^b$ , worin  $R^a$  und  $R^b$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder  $C_1-C_{10}$ -Alkyl bedeuten oder  $R^a$  und  $R^b$  mit den sie verbindenden Atomen einen Ring mit 4 bis 22 C-Atomen bilden, mit einem Isotaxieindex von mindestens 85 % und zu 80 bis 10 Gew.-% aus Einheiten von Ethylen und/oder einem weiteren Olefin der Formel  $R^a-CH=CH-R^b$  besteht.
8. Formmasse gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Stabilisatoren, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Metalldesaktivatoren, Radikalfänger, Füllstoffe und Verstärkungsmittel, Compatibilizer, Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatika oder Treibmittel enthält.
9. Verwendung einer Formmasse gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Formkörpern.
10. Formkörper, herstellbar aus einer Formmasse gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8.



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 0566

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5)
X	US-A-4 395 519 (S.MINAMI ET AL) * Spalte 4, Zeile 4 - Zeile 27 * * Spalte 7, Zeile 49 - Spalte 8, Zeile 11 * ---	1-6,8-10	C08L23/12 C08L23/10
X	DATABASE WPIL Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 81-41032D & JP-A-56 041 237 (CHISSO) 17. April 1981 * Zusammenfassung *	1-10	
X	DATABASE WPIL Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 81-63325D & JP-A-56 086 944 (MITSUI) 15. Juli 1981 * Zusammenfassung *	1-4,8-10	
X	US-A-3 700 614 (W.F.SCHENKERBERG) * Spalte 2, Zeile 24 - Zeile 52 *	1-6,8-10	
X	DE-A-2 642 053 (BAYER) * Seite 2, letzter Absatz - Seite 3, Absatz 1; Tabellen 1,2 *	1-4,8-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL.5)
A	EP-A-0 433 990 (HOECHST) * Seite 2, Zeile 5 - Zeile 17 *	1-8	C08L
D,A	EP-A-0 336 128 (HOECHST) * das ganze Dokument *	1-8	
X	EP-A-0 400 333 (HIMONT) * Seite 3, Zeile 4 - Zeile 12 *	1-10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchant DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 11 MAERZ 1993	Prüfer SCHMIDT H.R.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 150 (01.01.1993)

THIS PAGE BLANK (USPTO)